

AC  
AH

I, Ikuzo Tanaka, declare as follows:

1. I am a citizen of Japan residing at 24-5, Mejirodai 4-chome, Hachioji-shi, Tokyo, Japan.

2. To the best of my ability, I translated relevant portions of:

**Polymer Preprints, Japan Vol. 49, No. 14, pp. 4258-4259 (2000)**

from Japanese into English and the attached document is a true and accurate abridged English translation thereof.

3. I further declare that all statements made herein are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Date: April 19, 2005

Ikuzo Tanaka

Ikuzo Tanaka

## ABRIDGED TRANSLATION

Polymer Preprints, Japan Vol. 49, No. 14, pp. 4258-4259 (2000)

Title: Hybrid Composites of Polyamideimide and Silica

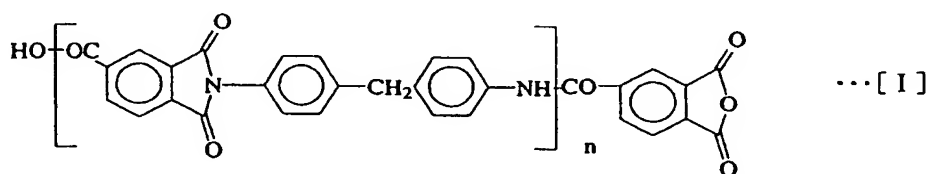
Author: Masakazu Mezaki (The Furukawa Electric Co., Ltd.), and  
Hideki Goda (Arakawa Chemical Industries, Ltd.)

### Object:

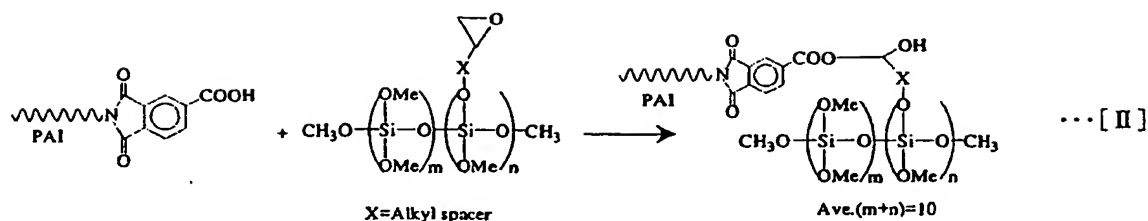
To synthesize a new silane-modified polyamideimide by introducing a silica moiety into a basic skeleton of the conventional aromatic polyamideimide resin (hereinafter referred to "PAI") in a polar solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone for a purpose to evaluate its physical properties.

### Experiments and Results:

Trimellitic acid anhydride (TMA) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) was used as a monomer component, and 2.5 mole % excess of TMA was reacted so as to prepare a polymer having a terminal of a carboxylic acid group or a carboxylic anhydride group, thereby obtaining a polyamideimide having an acid terminal [I].



Polymethoxysiloxane having a glycidyl ether group (manufactured by Arakawa Chemical Industries, Ltd. named "Composelane 1001") was reacted with PAI having a carboxylic acid terminal group to prepare a silane-modified PAI having methoxysilyl group at the PAI terminal position [II].



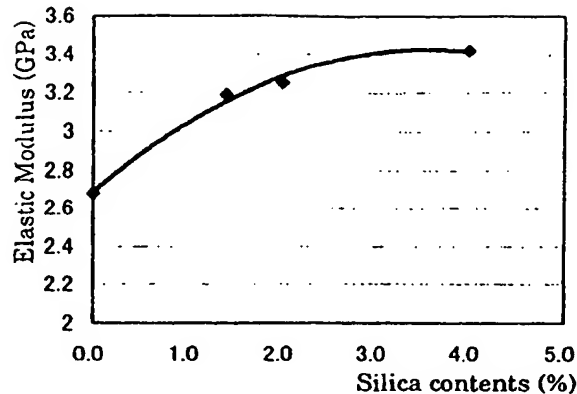
A solution of the resultant silane-modified PAI was cast on a glass plate, dried at a temperature of 150°C for 30 minutes, and further 250°C for 30 minutes to obtain a PAI-silica hybrid film. Various properties of the PAI-silica hybrid composites film were measured, and the evaluation results were summarized in Table 1 below.

**Table 1. Properties of polyamideimide**

Silica contents (wt %)	Film thickness (mm)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Elastic Modulus (GPa)
1.4	0.048	96.1	21.6	3.19
2.0	0.050	99.0	20.9	3.25
4.0	0.048	103.0	21.8	3.42
0 (control)	0.048	89.2	22.1	2.68

#### Discussions:

As a comparative example, a PAI resin film obtained by a conventional method (control) was also evaluated. Thus, various films in Table 1 clearly show that the PAI-silica hybrid composites film obtained in the present studies is excellent in Elastic Modulus as shown in Fig. 1 below, and the decrease in Elongation due to the improvement in Elastic Modulus is not observed.



**Figure 1 Relationship between Si contents and Elastic Modulus**

Moisture contents of the PAI-silica hybrid composites film in a dry condition (20%RH-24h) or a wet condition (95%RH-24h) were studied to show that the moisture contents in a particularly high humidity condition significantly decreases, and the difference between in both conditions decreases. Also, the moisture content vary with the silica contents (see Table 2 below).

**Table 2. Moisture contents**

Silica contents (wt %)	Moisture contents (wt %)	
	dry condition 20%RH-24h	wet condition 95%RH-24h
1.4	2.1	2.6
2	2.1	2.4
4	2.2	3.2
0 (control)	1.8	5.4

A surface state of both films observed by an AFM shows that the surface state of the PAI-silica hybrid composites film is superior in flatness to that of the conventional PAI, showing an excellent property for film forming (see Figs. 2 and 3 below).

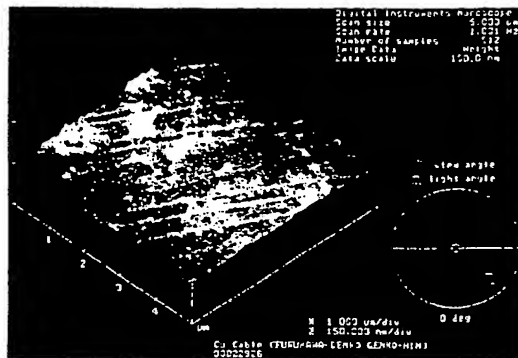


Figure 2. Surface of polyamide imide film (control) by AFM

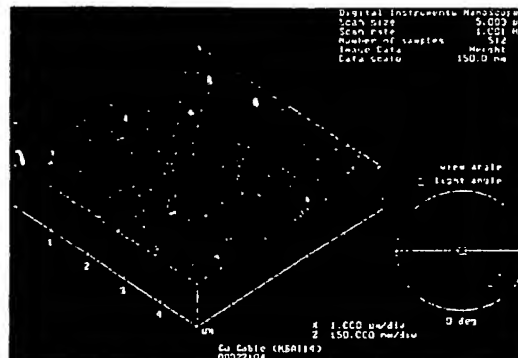


Figure 3. Surface of polyamide imide - silica composites film by AFM

### Conclusion:

The present studies reveal that PAI-silica hybrid composites resin has different properties from that of the conventional PAI resin, particularly, in the improvement of the elastic modulus and in the decrease in the moisture contents. These improved properties of the PAI-silica hybrid composites can anticipate so much of the possible effects of the PAI resins on the electronic material use.

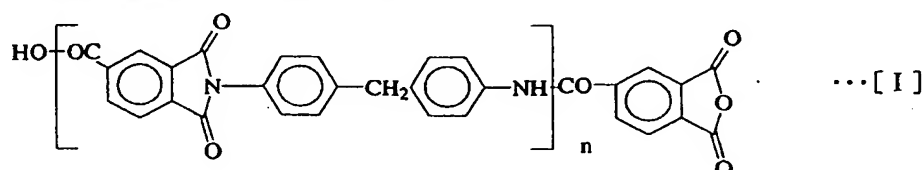
## III V 03

## ポリアミドイミド-シリカハイブリッド

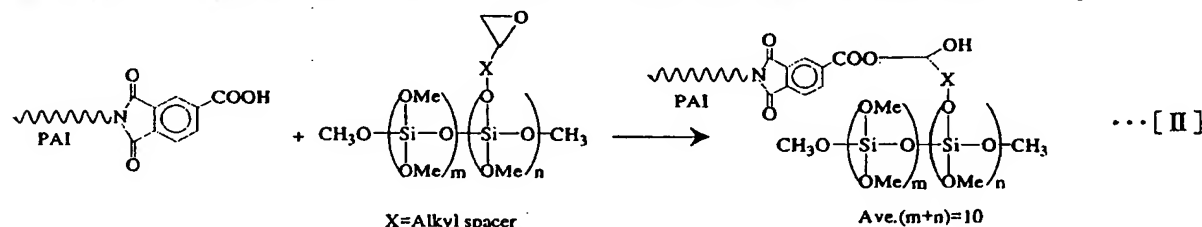
古河電気工業 ○目崎 正和・荒川化学工業 合田 秀樹

【はじめに】 芳香族ポリアミドイミド樹脂(以下PAIと略)は、N-メチル-2-ピロリドンなどの極性溶媒に溶解し、回路基板用銅箔やエナメル線皮膜等の絶縁用途に広く使用されている。またPAIは熔融成形性を有する耐熱性樹脂でもあり、その優れた電気特性、機械特性から、スーパーエンブラとして工業的に利用されている。このようにPAIは加工性と耐熱性を併せ持ち、かつ重合も比較的容易であることから、その各種特性の向上が期待される樹脂でもある。そこで本研究では、従来使用されてきたPAI樹脂の基本骨格にシリカを導入することによって、新規なシラン変性ポリアミドイミドを合成するに至った。今回はそのPAI-シリカハイブリッドの優れた物性を報告するものである。

【合成】 1. ポリアミドイミド(PAI)の合成: 無水トリメリット酸(TMA)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)をモノマー成分として、分子末端がカルボン酸基又は無水酸基になる様、TMAの量を2~5モル%過剰に用いて酸基末端ポリアミドイミドを合成した[ I ]。(N-メチル-2-ピロリドン溶液、樹脂濃度25%、スチレン換算重重量平均分子量分子重量 30000)



2. シランの導入: PAIにシランを導入する方法は、以下の手法によって行った。グリシジル基含有ポリメトキシシロキサン(荒川化学製、コンポセラン1001)を酸基末端PAIに反応させて、メトキシシリル部位が末端に導入されたシラン変性PAI(N-メチル-2-ピロリドン溶液、硬化残分25%)を合成した[ II ]。



3. このシラン変性PAI溶液をガラス板にキャストし、150℃で30分間さらに250℃で30分間乾燥させ、PAI-シリカハイブリッドフィルムを得た。このフィルムについて各種の物性を評価した。

Table 1. Properties of polyamideimide

Silica contents (wt %)	Film thickness (mm)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Elastic Modulus (GPa)
1.4	0.048	96.1	21.6	3.19
2.0	0.050	99.0	20.9	3.25
4.0	0.048	103.0	21.8	3.42
0 (control)	0.048	89.2	22.1	2.68

Hybrid composites of polyamide imide and silica

Masakazu Mesaki\* and Hideki Goda\*\*

\*(Ecology &amp; Energy Laboratory, The Furukawa Electric Co., Ltd. 5-1-9, Higashi-Yawata, Hiratsuka, 254-0016, JAPAN) Tel: 0463-24-8433 Fax: 0463-24-9867 e-mail: mmesaki@hira.furukawa.co.jp

\*\*(Specialty Chemicals Dept., R&amp;D center, Arakawa Chemical Industries, Ltd. 3-4-33, Imafuku-Minami, Jyoto-ku, Osaka, 536-0003, JAPAN) Tel: 06-6939-8549 Fax: 06-6934-3228 e-mail: goda@arakawachem.co.jp

【結果】 Table 1 に得られたフィルムについての強度を示した。また比較として、一般的な合成方法により得られたPAI樹脂フィルムについて評価を行った。この結果より、今回の手法によるPAI-シリカハイブリッドフィルムでは、弾性率が向上していること(Figure 1)、弾性率の向上による破断伸びの低下が見られないことがわかる。

乾燥状態(20℃20%RH×24h)と吸湿状態(20℃95%RH×24h)での含水率の比較を行ったところ(Table 2)、特に多湿状態での含水率が大幅に低下しており、乾燥状態と吸湿状態での差が小さくなっている事がわかる。またシリカの量によって、その含水率が変化していることもわかった。

さらに両フィルム表面をAFMで観察した結果を以下に示した(Figure 2, 3)。PAI-シリカハイブリッドのフィルム表面は、従来のPAIに比べ、平坦で造膜性に優れていることが伺える。

【まとめ】 今回の実験の結果、従来のPAI樹脂とは異なった特性がPAI-シリカハイブリッド樹脂にはあることがわかった。特に弾性率の向上や含水率の低下に対して、シリカハイブリッドを行うことにより、樹脂の特性改善に対して効果あることが判明した。PAI樹脂は、そのアミド基の

多い分子構造から、耐熱性は高いものの含水率の変化が激しく、さらに誘電率がポリイミドと比較して高いことから、電子材料用途への使用が限定されてきた。今回の検討によってPAI樹脂の弾性率と含水率の改善が図られることが判明したことで、今後PAI樹脂の電子材料用途への展開が期待される。

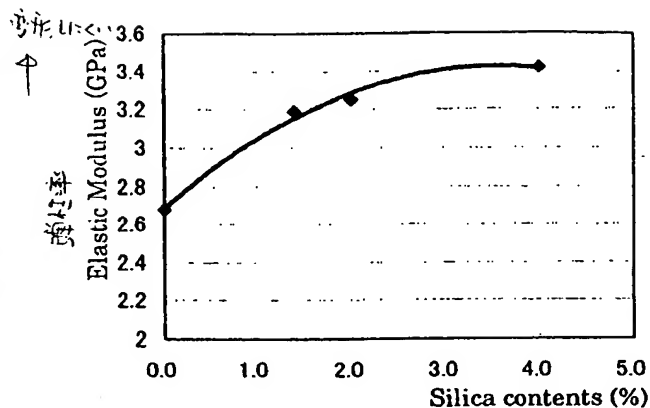


Figure 1 Relationship between Si contents and Elastic Modulus

Table 2. Moisture contents

Silica contents (wt %)	Moisture contents (wt %)	
	dry condition 20%RH-24h	wet condition 95%RH-24h
1.4	2.1	2.6
2	2.1	2.4
4	2.2	3.2
0 (control)	1.8	5.4

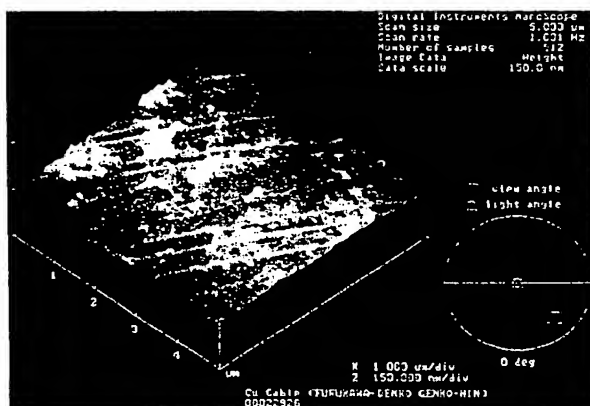


Figure 2. Surface of polyamide imide film (control) by AFM

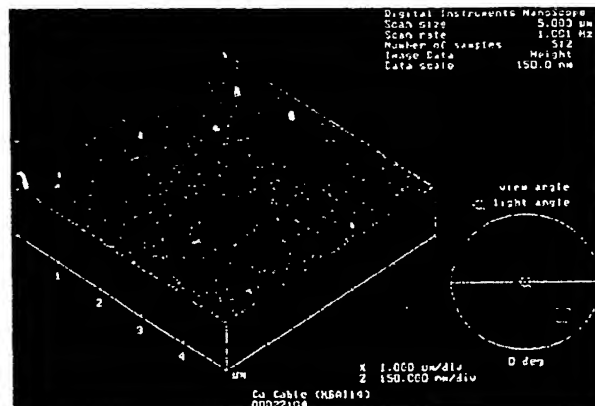


Figure 3. Surface of polyamide imide - silica composites film by AFM